

Rec'd PCT/PTO 23 DEC 2004

PCT/KR 03/01249

REC'D 11 JUL 2003

RO/KR 25.06.2003

WIPO PCT

10/519345 #2



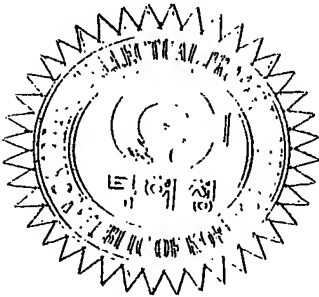
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0035793
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 06월 25일
Date of Application JUN 25, 2002

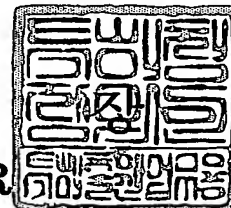
출원인 : (주)마이크로 사이언스 테크
Applicant(s) Micro Science Tech Co., Ltd.



2003 년 06 월 25 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

【저지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2002.06.25
【국제특허분류】	C08K
【발명의 명칭】	항균성 고분자 수지 조성물
【발명의 영문명칭】	Antimicrobial Polymer Resin Composite
【출원인】	
【명칭】	(주)마이크로 사이언스 테크
【출원인코드】	1-2000-019967-4
【대리인】	
【성명】	황이남
【대리인코드】	9-1998-000610-1
【포괄위임등록번호】	2000-043723-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	문웅식
【성명의 영문표기】	MOON, Woong Sig
【주민등록번호】	611003-1545512
【우편번호】	441-842
【주소】	경기도 수원시 권선구 금곡동 530 LG빌리지 201-1402호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김재철
【성명의 영문표기】	KIM, Jae Chul
【주민등록번호】	640201-1405517
【우편번호】	441-840
【주소】	경기도 수원시 권선구 금곡동 241 삼익 1차 아파트 102동 1005호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정규현
【성명의 영문표기】	CHUNG, Kyoo Hyun

【주민등록번호】	480127-1550618
【우편번호】	110-797
【주소】	서울특별시 종로구 무악동 무악현대아파트109동 701호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	공기오
【성명의 영문표기】	KONG,Ki Oh
【주민등록번호】	721028-1017217
【우편번호】	463-060
【주소】	경기도 성남시 분당구 이매동 아름마을 건영아파트 105-602
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김정철
【성명의 영문표기】	KIM,Jung Chul
【주민등록번호】	760109-1659411
【우편번호】	445-895
【주소】	경기도 화성군 봉담읍 왕림리 왕림아트빌라 414-9번지 F동
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강훈수
【성명의 영문표기】	KANG,Heun Soo
【주민등록번호】	551018-1696719
【우편번호】	463-070
【주소】	경기도 성남시 분당구 야탑동 목련마을 화성빌리지 707동 101호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 황이남 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원

【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	9	항	397,000	원
【합계】	426,000	원		
【감면사유】	소기업 (70%감면)			
【감면후 수수료】	127,800	원		
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통 2.소기업임을 증명하는 서류_1 통			

【요약서】

【요약】

본 발명은 항균성 고분자 수지조성물로서, 시프로플로삭신, 클리나플로삭신, 에노삭신, 그리파플로삭신, 르메플로삭신, 노르플로삭신, 피페미딕엑시드, 스파플로삭신, 테마플로삭신, 토슈플로삭신으로 구성되는 항세균제와, 케토코나졸, 플루코나졸, 이트라코나졸, 에코나졸, 미코나졸, 이코나졸로 구성되는 항곰팡이/방오성제의 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 물질을 유효성분으로 함유함을 특징으로 하는 항균성 고분자 수지조성물을 개시한다.

상기 구성에 의하면 본 발명의 항균성 고분자 수지 조성물은 인체에 안전하며, 성형 가공후의 우수한 항균효과 및 용출에 의한 독성 문제를 해결할 수 있어 의료 분야의 핵심소재, 산업용품, 생활용품, 방오도료 등 석유화학제품 및 천연고무에 널리 활용될 수 있다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

항균성 고분자 수지 조성물(Antimicrobial Polymer Resin Composite)

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 항균성 고분자 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는 인체에 안전하고, 범용 고분자 수지 및 의료용 소재와의 배합성이 뛰어나며 우수한 항균성을 갖는 항균 물질을 선별하여 다양한 소재에 응용함으로써 성형 가공 후의 우수한 항균 효과 및 용출에 의한 독성 문제를 해결한 항균성 고분자 수지 조성물에 관한 것이다.
- <2> 기존의 항균, 방오 제품에 응용되고 있는 유기계 항균제는, 예를 들어 4급 암모늄염계, 클로로헥시딘계, 카벤다짐계, 치아졸계, 아졸계, 틴(Sn)계 등 다양한 형태의 항균 물질이 보고된 바 있다. 그러나 이들을 이용한 다양한 형태의 항균, 방오 제품은 독성에 의한 안전성의 미확보, 환경 호르몬 방출로 인한 생태계 파괴 등 많은 문제점을 안고 있다. 또한, 고온가공시 열분해로 인한 항균 효과의 감소 및 황변 현상으로 인한 제품의 품질 저하를 초래하는 문제가 있다. 특히 의료 분야에 사용되는 고분자 수지 예를 들어 인공 혈관, 인공 심장, 인공 뼈, 인공 피부 등에 사용되는 의료용 소재는 인체에 대한 안전성이 확보되어야 하며 각종 병원성 세균으로부터 보호되어야 한다. 그러나 기존의 각종 항균성 물질들은 이러한 욕구를 충족시키기에는 한계가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <3> 본 발명은 상기와 같이 종래 기술이 가지는 문제에 대한 인식에서 비롯된 것으로, 인체에 안전성이 확보된 항균 물질을 이용하여 고분자와의 배합 상용성이 우수하고, 성형 가공 후 요구되는 우수한 항균 효과 및 용출에 따른 독성 문제를 해결함으로써, 의료용 고분자 수지, 천연 고무, 석유화학 제품 등에 광범위하게 활용할 수 있는 신규한 항균성 고분자 수지 조성물을 제공함에 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <4> 본 발명은 항균성 고분자 수지 조성물로서,
- <5> 시프로플로삭신, 클리나플로삭신, 에노삭신, 그리파플로삭신, 르메플로삭신, 노르플로삭신, 피페미딕엑시드, 스파플로삭신, 테마플로삭신, 토슈플로삭신으로 구성되는 항세균제와, 케토코나졸, 플루코나졸, 이트라코나졸, 에코나졸, 미코나졸, 이코나졸로 구성되는 항곰팡이/방오제의 균으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 물질을 유효 성분으로 함유한다.
- <6> 상기에서 항세균제는 공지의 물질들로서, 인체에 안전한 것으로 알려져 있는 것들이다. 이들 항세균제는 바람직하기로는 전체 조성물 대비 0.1 중량%~30 중량%로 조성된다. 만일 항세균제의 사용량이 0.1중량% 미만일 경우에는 항세균 효과가 미미하며, 30 중량%를 초과하는 경우에는 개선효과가 크지 않아 경제적인 면에서도 바람직하지 않다.
- <7> 상기에서 항곰팡이제 또한 공지의 물질들로서 항세균제와 마찬가지로 인체에 안전한 것으로 알려져 있으며 본 발명자에 의하면 방오 특성도 가지는 것으로 확인되었다.

이들 항곰팡이/방오제는 바람직하기로는 전체 조성물 대비 0.1 중량%~30 중량%로 조성한다. 만일 0.1중량% 미만으로 조성하는 경우에는 항곰팡이 효과가 미미하며, 30 중량%를 초과하는 경우에는 개선효과가 크지 않아 경제적인 면에서도 바람직하지 않다.

<8> 항세균제 및 항곰팡이/방오제(이하 '항세균제 및 항곰팡이/방오제'를 '항균 물질'로 통칭한다)를 병용하여 조성할 경우 항세균, 항곰팡이, 방오 효과를 동시에 기대할 수 있다.

<9> 상기 항균 물질과 배합되는 범용 고분자 수지는 액상 고분자 수지(이하 액상 수지) 및 고체 고분자 수지(외형이 겔 형태인 것도 고체로 간주함)를 포함한다.

<10> 또한 본 발명은 상기 항세균제 및 항곰팡이/방오제의 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 물질을 유효 성분으로 함유하는 항균성 마스터 배지(M/B) 조성물을 포함한다.

<11> 액상수지의 예를 들면 알키드 수지, 아크릴 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지 및 이들의 변성 수지와, 히드록시프로필 아크릴레이트, 1,6-헥산디올리아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨 트리아크릴레이트, 폴리에틸렌디펜타에리쓰리톨 등이 있으며, 이들 중에서 적어도 1종 이상 선택되어 항균 물질과 배합될 수 있다.

<12> 본 발명의 항균성 액상 수지 조성물은 기타 공지의 첨가물로서 액상 수지 조성물에 통상적으로 사용되는 안료, 희석제, 물성 조절 모노머 및 올리고머, 폴리올 예를 들어 아크릴 폴리올, 우레탄 폴리올, 에폭시 폴리올, 우레아-멜라민 폴리올 등이 필요에 따라 첨가될 수 있다. 상기 물성 조절 모노머로는 예를 들면 히드록시프로필 아크릴레이트

(HPA), 1,6-헥산디올디아크릴레이트(HDDA), 펜타에리쓰리톨 트리아크릴레이트(PETA), 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA), 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트(TMPEOTA), 및 디펜타에리쓰리톨 헥사아크릴레이트(DPHA) 등으로부터 적어도 1종 이상 선택되어 배합될 수 있다.

<13> 본 발명에 있어서 항균 물질과 각종 범용의 액상 수지의 배합 조성물은 코팅제로의 사용이 가능하며, 이때 자연 경화, 열 경화, 자외선 경화 등의 처리가 수반될 수 있다.

<14> 고체 고분자 수지의 예를 들면 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 고밀도폴리에틸렌(HDPE), 폴리프로필렌(PP), 폴리비닐클로라이드(PVC), ABS(아크릴로 니트릴+부타다이엔+스타일렌), SAN(스타일렌+아크릴로 니트릴), 폴리카보네이트(PC), 폴리스타일렌(PS), 폴리비닐알콜, 폴리아크릴로니트릴, 폴리부타디엔, 폴리아크릴릭 엑시드, 폴리아크릴이미드, 폴리설폰, 폴리아세탈, 폴리아미드-이미드, 폴리테트라플로로에틸렌, 폴리네오프렌, 폴리다이메틸실록산, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리페닐렌설파이드, 폴리비닐플로라이드, 폴리비닐아세테이트, 폴리에테르이미드, 폴리비닐리딘플로라이드, 폴리에테르설폰, 폴리우레탄 수지, 실리콘 수지, 천연고무 등이 있으며, 이들 중에서 적어도 1종 이상 선택되어 항균 물질과 배합될 수 있다.

<15> 한편, 당 업계에서 플라스틱 성형 가공시 통상적으로 사용되는 첨가제로 산화방지제, 열 안정화제, 분산제가 사용되어 질 수 있다.

<16> 산화방지제는 주로 공기 중의 산소에 의한 제품의 변색 등 품질 저하를 방지, 억제할 목적으로 사용된다. 산화방지제의 구체적인 예로는 공지의 물질로서 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, n-옥타데실-3-(4-히드록시-3,5-디-tert-부틸페닐)프로피오네이트, 테트라비스[메틸렌-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠 등에서 1성분이 선택되며, 이들의 유효 첨가량은 전체 조성물 대비 0.1~2.5 중량%이다. 0.1 중량% 미만이면 산화방지의 기능이 미약하며, 2.5 중량% 초과사용하면 산화 방지의 상승효과를 기대하기 어렵다.

<17> 열 안정제는 가공 과정에서 열변성 방지 및 완성된 제품의 사용기간 중 수지의 물리적, 화학적 성질을 유지하도록 도와주는 목적으로 사용된다. 열 안정제의 구체적인 예로는 스테아린산 아연[$\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$], 스테아린산 마그네슘[$\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$], 스테아린산 바륨[$\text{Ba}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$] 등에서 1성분이 선택되며, 유효첨가량으로는 0.1~3.5 중량%이며, 0.1 중량% 미만이면 열안정의 기능이 미약하며, 3.5 중량%를 초과사용하면 열안정 기능의 상승효과를 기대하기 어렵다.

<18> 또한 분산제는 범용 수지와 향균 물질이 균일하게 분산되도록 한다. 구체적인 예로서 에틸렌-비스-스테아아마이드(이하 E.B.S라 명함), 저밀도 폴리에틸렌-왁스 등이며, 이들의 유효첨가량으로는 0.1~15 중량%이며, 0.1 중량% 미만이면 분산의 기능이 미약하며, 15 중량% 초과사용하면 분산 기능의 상승효과를 기대하기 어렵다.

<19> 본 발명에 있어서 공지의 향균 물질들은 이미 상업화되어 있는 범용의 고체 고분자 수지에 응용하여 제조된 향균성 마스터 배치는 각종 플라스틱제품, 포장재 등의 가공시 고기능성 첨가제로 사용가능하며 첨가량은 0.5중량%~30중량% 가 바람직하다.

<20> 본 발명의 또 다른 응용분야로서 상기의 항균 물질을 의료용 고분자수지에 응용하여 항균성 의료용구를 제작할 수 있다. 의료용 고분자 수지로서 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리스타일렌(PS), 에폭시수지, 폴리테트라프로오르에틸렌(PTFE), 폴리아세탈(POM), 폴리아미드(PA), 폴리우레탄(PU), 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐알콜(PVA), 실리콘수지, 천연고무, 합성고무 등에서 선택할 수 있으며 항균 물질의 유효첨가량은 0.1 중량%~10 중량%이며, 만일 0.1 중량% 미만으로 첨가하는 경우에는 항균효과가 미미하며, 10 중량% 초과시 항균효과의 상승을 기대하기 어렵다.

<21> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실시예를 제시한다. 다만 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위해 제시되는 것일 뿐, 본 발명의 기술적 범위가 이에 제한되는 것은 아니다.

<22> <실시예 1> 항균성 액상 수지 조성물의 제조

<23> 공지의 항세균 물질인 시프로플로삭신과 노르플로삭신 및 항곰팡이/방오제인 케토코나졸, 후로코나졸을 하기 <표 1>의 조성에서와 같이 1종 또는 2종을 선택하여 각각 미세 분말화 하였다. 상온에서 배합기 내의 액상수지를 고속 교반 하면서 상기 항균 물질을 서서히 투입시켜 균일하게 배합하여 액상의 항균성 수지 조성물(100 중량% 비율)을 제조하였다.

<24> <표 1> 항균성 액상수지 조성

<25>

	에폭시 수지 ³⁾	우레탄-아크릴레 이트수지 ⁴⁾	아크릴-멜라민 수지 ⁵⁾	알키드-멜라민 수지 ⁶⁾	아크릴폴리올수 지 ⁷⁾
시프로플록사신 ¹⁾	99	99	99	99	99
노르플로사신 ²⁾	99	99	99	99	99
케토코나졸 ⁸⁾	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
노르플로사신 + 후 로코나졸 ⁹⁾	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5
시프로플록사신+ 케토코나졸 ¹⁰⁾	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5

<26> 1) 1중량(%) 첨가, 2) 1중량(%) 첨가, 3)삼화페인트공업(주)SB-EE-400

<27> 4) 삼화페인트공업(주) SB-V-100, 5)좌동 SB-MA-61, 6) 좌동 SB-MA-20

<28> 7) 애경화학(주) BURNOK, 8) 케토코나졸 0.5중량(%)

<29> 9) 노르플로사신 1중량(%) + 후로코나졸 0.5중량(%)

<30> 10) 시플로사신 1중량(%) + 케토코나졸 0.5중량(%)

<31> <실험예 1> 항균성 액체 수지의 항균성, 방오성, 황변성 시험

<32> <실시에 1>에서 제조된 항균성 액체 수지를 폴리에틸렌 시트(sheet) 및 알루미늄 판에 코팅 후 각각 자연 경화, 열 경화, 자외선 경화시켜 그 결과물을 대상으로 항균성, 방오성 및 황변성 실험을 수행하고 그 결과를 <표 2>에 기록하였다.

<33> <표 2> 경화조건 및 항균, 황변, 방오성 시험 결과

<34>	적용예1) 1	적용예2) 2	적용예3) 3	적용예4) 4
경화방법	자연경화	열 경화	자외선경화	자연경화
건조조건	2시간(20℃)	30분 (150℃ ~ 160℃)	8m/min (고압수은등80W/cm Lamp 1등)	2시간(20℃)
건조막 두께(μm)	40	40	20	40
항곰팡이성 ⁵⁾	4등급	4등급	4등급	0등급
항세균성 ⁶⁾ (mm)	7	8.0	7.5	7
황변성 ⁷⁾	pass	pass	pass	pass
방오성 ⁸⁾	-	-	pass	pass

<35> 1) 시프로플로삭신 1중량(%) + (에폭시 수지) 99중량(%)

<36> 2) 시프로플로삭신 1중량(%) + (아크릴+멜라민 수지) 99중량(%)

<37> 3) 노르플로삭신 1중량(%) + 후로코나졸 0.5중량(%) + (우레탄+아크릴레이트 수지) 98.5중량(%)

<38> 4) 시프로플로삭신 1중량(%) + 케토코나졸 0.5중량(%) + (에폭시 수지) 98.5중량(%)

<39> 5) 균주 : *P. citrinum* KCTC 6990 (ASTM G21에 의해 측정)

<40> 등급 : 0등급 - 시편위 전혀 곰팡이 자라지 않음

<41> 1등급 - 시편위 10% 이내로 곰팡이 성장

<42> 2등급 - 시편위 10~30% 정도 곰팡이 성장

<43> 3등급 - 시편위 30~60% 정도 곰팡이 성장

<44> 4등급 - 시편위 60% 이상 곰팡이 성장

<45> 6) 균주 및 시험방법 : *E. coli* KCTC 1682 (ASTM G22 method)

<46> 7) 황변성 시험: ASTM D1925에 의해 측정

<47> 8) 방오성 시험: ASTM D5589에 의해 측정

<48> <실시예 2> 항균성 고체수지 조성물의 제조 및 항균시험

<49> 공지의 항세균 물질인 시프로플로삭신 및 노르플로삭신을 하기 <표 3>의 조성으로 일반 상용화 되어있는 범용 수지와 열 안정제로서 스테아린산 아연, 분산제로서 파라핀 왁스, E.B.S를 100 중량% 비율로 고속 배합기에서 혼합하였다. 상기의 조성물을 대명(주) BMG 50III 기종의 사출 성형기를 이용하여 각각 100℃~300℃의 온도변화를 주면서 4.5×7.0 cm 크기로 시편을 제작하였고, ASTM G22 방법으로 항균 효과를 확인하였다.

<50> <표 3> 항균성 고분자의 제조 및 항균시험¹⁾

<51>

		PP	LLDPE	LDPE	HDPE	ABS	SAN
시프로 플록삭신	5중량%	95	95	95	95	95	95
	억제환 ²⁾	8.5㎝	9.5㎝	9.5㎝	9.0㎝	8.5㎝	8.5㎝
	3중량%	97	97	97	97	97	97
	억제환	8.0㎝	9.0㎝	8.5㎝	9.0㎝	8.5㎝	8.5㎝
	1중량%	99	99	99	99	99	99
	억제환	6.0㎝	7.0㎝	6.5㎝	6.0㎝	6.0㎝	6.0㎝
노르플로 삭신	5중량%	95	95	95	95	95	95
	억제환	7.5㎝	8.0㎝	8.0㎝	7.5㎝	7.5㎝	7.5㎝
	3중량%	97	97	97	97	97	97
	억제환	6.5㎝	7.5㎝	7.5㎝	6.5㎝	6.5㎝	6.5㎝
	1중량%	99	99	99	99	99	99
	억제환	4㎝	4.5㎝	4.0㎝	4.0㎝	3.5㎝	4.0㎝

<52> 주) 각각의 범용수지(PP, LLDPE, LDPE, HDPE, ABS, SAN)에는 스테아린산 아연

<53> 0.2 중량%, 파라핀왁스 0.2 중량%, E.B.S 0.25 중량%가 포함된 수치임

<54> 1) ASTM G22 method, 균주는 *E.coli* (KCTC 1682)를 사용

<55> 2) Inhibition zone , 단위 : mm

<56> <실시에 3> 항균성 마스터 배지의 제조 및 항균실험

<57> 공지의 항균물질인 시프로플록삭신을 상업화되어 있는 범용의 LLDPE수지와 분산제, 산화방지제를 각각 고속 배합기에 투입 후 약 30분간 고속교반하여 배합하였고 압출 성형기에서 성형온도 170~190℃로 압출 성형하여 고체 펠릿형태의 항균성 마스터 배지를

제조하였다. 동일한 방법으로 HDPE와 PP에 적용하여 각각의 항균성 마스터 배지를 제조하였다. 각각의 배합 조성비는 <표 4>와 같으며 항균시험결과는 <표 5>에 나타내었다.

<58> <표4> 항균성 마스터 배지의 조성

<59>

	LLDPE ¹⁾	HDPE ²⁾	PP ³⁾	4)	분산제/활제 ⁵⁾	산화 방지제 ⁶⁾	분산제 ⁷⁾	합계 (중량%)
조성예 1	75.9	-	-	10	2	0.1	12	100
조성예 2	-	73.9	-	10	2	0.1	14	100
조성예 3	-	-	75.4	10	1.5	0.1	13	100

<60> 1) (주) SK 상품명 CA 110, 2) (주) SK 상품명 JH 910, 3) 상품명 H360F

<61> 4) 시프로플로삭신, 5) N,N'-에틸렌 비스 스테아마이드 (E.B.S)

<62> 6) n-옥타데실-3(3'-5'-디-t-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트

<63> 7) 폴리에틸렌 왁스

<64> <표 5> 항균성 마스터 배지의 항균시험¹⁾ 결과

<65>

	<i>E. coli</i> (KCTC 1682)	<i>S. aureus</i> (KCTC 1621)	<i>S. typhimurium</i> (KCTC 1925)	<i>P. aeruginosa</i> (KCTC 2004)
조성예 1	9.5mm ±1mm	9mm ±1mm	14mm ±1mm	10mm ±1mm
조성예 2	9mm ±1mm	10mm ±1mm	12mm ±1mm	9mm ±1mm
조성예 3	10mm ±1mm	10mm ±1mm	13mm ±1mm	9mm ±1mm

<66> 1) ASTM G22 method

<67> <실시예 4> 항균성 마스터 배지의 제조

<68> <실시예 3>과 동일한 방법으로 시프로플로삭신, 피페미딕엑시드, 케토코나졸 및 후로코나졸에서 1성분 또는 2성분을 미세 분말화하여 <표 6>의 조성으로 항균성 마스터 배지를 제조하였고 항균시험 결과는 <표 7>과 같다. 분산제로 N,N'-에틸렌 비스 스테아 마이드(E.B.S)와 폴리에틸렌-왁스, 산화방지제로 n-옥타데실-3(3'-5'-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트를 각각 사용하였다.

<69> <표 6> 항균성 마스터 배지의 조성

<70>

	LLDPE	시프로플로삭신	피페미딕엑시드	케토코나졸	후로코나졸	분산제/활제	산화방지제	분산제	합계 (중량%)
조성예 1	84.9	1	-	2	-	2	0.1	10	100
조성예 2	84.9	1	-	-	2	2	0.1	10	100
조성예 3	82.2	-	1	2	-	1.5	0.3	13	100
조성예 4	82.2	-	1	-	2	1.5	0.3	13	100

<71> <표 7> 항균성 마스터 배지의 항균시험

<72> 시험명	적용예 균주	적용예 1	적용예 2	적용예	적용예
항세균 ¹⁾ (억제환)	<i>E. coli</i> (KCTC 1682)	8mm ±1mm	9mm ±1mm	8mm ±1mm	10mm ±1mm
	<i>S. typhimurium</i> (KCTC 1925)	11mm ±1mm	11mm ±1mm	10mm ±1mm	10mm ±1mm
	<i>S. aureus</i> (KCTC 1621)	9mm ±1mm	8mm ±1mm	8mm ±1mm	7mm ±1mm
항곰팡이 ²⁾	<i>P. citrinum</i> (KCTC 6990)	0등급	0등급	0등급	0등급
	<i>A. flavus</i> (KCTC 6961)	0등급	0등급	0등급	0등급
	<i>A. Pullulans</i> (KCTC 6081)	0등급	0등급	0등급	0등급
방오성 ³⁾		pass	pass	pass	pass

<73> 1) ASTM G22에 의해 측정, 2) ASTM G21에 의해 측정

<74> 등급 : 0등급 - 시편위 전혀 곰팡이 자라지 않음

<75> 1등급 - 시편위 10% 이내로 곰팡이 성장

<76> 2등급 - 시편위 10~30% 정도 곰팡이 성장

<77> 3등급 - 시편위 30~60% 정도 곰팡이 성장

<78> 4등급 - 시편위 60% 이상 곰팡이 성장

<79> 3) ASTM D5589에 의해 측정

<80> <실시예 5> 항균성 마스터 배지를 이용한 항균성 필름의 제조

<81> <실시예 3> 에서 제조된 항균성 마스터배지¹⁾를 LDPE 및 PP소재에 5 중량%첨가하여 항균성 포장필름을 제조하였으며, 필름의 제작은 (주)세미산업에서 LDPE필름과 (주)서통

에서 CPP필름을 각각 외주 제작하였다. 항균성 시험은 ASTM G22 방법으로 수행하였으며 대조편으로는 항균성 마스터 बै지가 적용되지 않은 일반 필름을 사용하였고 결과는 <표 8> 와 같다.

<82> <표 8> LDPE 및 CPP 항균필름의 항세균 시험

<83>

균주 필름	<i>E. coli</i> (KCTC 1682)	<i>S. typhimurium</i> (KCTC 1925)	<i>K. pneumoniae</i> (KCTC 1621)
LDPE(일반)	0mm	0mm	0mm
LDPE	6mm \pm 1mm	11mm \pm 1mm	9mm \pm 1mm
CPP(일반)	0mm	0mm	0mm
CPP	8mm \pm 1mm	13mm \pm 1mm	10mm \pm 1mm

<84> 1) <실시예 3>의 조성1: LDPE 에 적용, 조성3 : CPP에 적용

<85> <실시예 6> 항균성 플라스틱의 제조

<86> <실시예 3> 의 조성1에서 제조된 항균성 마스터 बै지를 1 중량%, 3 중량%, 5 중량 %를 각각 고밀도폴리에틸렌(HDPE) 수지에 첨가하여 24cmX40cm크기의 항균 도마를 제작하였다. 성형온도는 170℃~190℃에서 실시하였고 성형 방법은 사출 성형가공 하였으며, 항균 효과의 지속성을 확인하기 위하여 흐르는 수돗물에 30일 동안 방치 후 시험 전후의 항균 효과를 비교실험 하였으며 시험 결과는 하기 <표 9>와 같다.

<87> <표 9> 항균성 플라스틱의 항균시험1)

<88>

시료 균주5)	1% 첨가		3% 첨가		5% 첨가	
	초기	30일 경과후	초기	30일 경과후	초기	30일 경과후
<i>E. coli</i> (KCTC 1682)	2.5mm ±1mm	2.0mm ±1mm	5.5mm ±1mm	5.0mm ±1mm	5.2mm ±1mm	5.1mm ±1mm
<i>S. typhimurium</i> (KCTC 1925)	3.5mm ±1mm	3.0mm ±1mm	7.0mm ±1mm	6.5mm ±1mm	7.5mm ±1mm	7.2mm ±1mm

<89> 1) ASTM G22 method

<90> <실시예 7> 의료용 항균성 고분자수지의 제조 I

<91> 의료용 고분자수지로 사용되는 폴리우레탄(PU)수지, 폴리비닐클로라이드(PVC), 실리콘수지에 시프로플로삭신을 각각 0.3중량%를 첨가하여 고체의 펠릿타입 의료용 항균 마스터 배지를 제조하였으며 항균 효과를 확인하기 위하여 ASTM G22 방법으로 항균시험 후 결과를 <표 10>에 역제환을 기록 정리하였다.

<92> <표 10> 의료용 항균성 고분자 수지의 항균시험

<93>

적용예 균주	폴리우레탄 수지	폴리비닐 클로라이드	실리콘 수지
<i>E. coli</i> (KCTC 1682)	4mm \pm 0.1mm	6mm \pm 0.1mm	3mm \pm 0.1mm
<i>E. coli</i> (KCTC 2427)	3mm \pm 0.1mm	4mm \pm 0.1mm	1mm \pm 0.1mm
<i>S. aureus</i> (KCTC 1621)	1mm \pm 0.1mm	2.5mm \pm 0.1mm	1.5mm \pm 0.1mm
<i>S. aureus</i> (KCTC 1916)	2mm \pm 0.1mm	3mm \pm 0.1mm	2mm \pm 0.1mm
<i>S. typhimurium</i> (KCTC 1925)	7mm \pm 0.1mm	8mm \pm 0.1mm	3mm \pm 0.1mm
<i>B. subtilis</i> (KCTC 1021)	2mm \pm 0.1mm	2mm \pm 0.1mm	1.5mm \pm 0.1mm
<i>K. pneumoniae</i> (KCTC 2690)	7mm \pm 0.1mm	9mm \pm 0.1mm	10mm \pm 0.1mm

<94> <실시예 8> 의료용 항균성 고분자의 제조 II 및 항균시험

<95> 의료용 실리콘 수지 및 시프로플록사신, 촉매를 하기 <표 11>의 조성으로 각각 30 ~ 60분 동안 롤(ROLL)배합하여 압출 성형기에서 튜브 형태의 항균성 폴리 카테타를 제조하였다. 성형가공 온도는 450℃ ~ 600℃/sec 였으며, 건조기에서 200℃유지하여 2시간 동안 큐링(curing)하여 잔류용매를 제거하였다. 항균효과는 하기 <표 12> 와 같으며 시험방법은 ASTM G22 method(억제환측정)에 의하여 측정하였다.

<96> <표 11> 항균성 실리콘 폴리 카테타의 조성

<97>

	과산화물 축매	Pt 촉매	시프로 플록삭신	실리콘 수지	합계
조성예 1	-	0.2중량%	0.3중량%	99.5중량%	100중량%
조성예 2	0.2중량%	-	0.1중량%	99.7중량%	100중량%
조성예 3	0.2중량%	-	0.3중량%	99.5중량%	100중량%
조성예 4	0.2중량%	-	1.0중량%	98.8중량%	100중량%
조성예 5	0.2중량%	-	3.0중량%	96.8중량%	100중량%
조성예 6	0.2중량%	-	5.0중량%	94.8중량%	100중량%

<98>

<표 12> 항균성 실리콘 폴리 카테타의 항균시험

<99>

	<i>S. aureus</i> (AATC 1621)	<i>E. coli</i> (AATC 1682)	<i>P. aeruginosa</i> (AATC 2004)
조성예 1	2.0 \pm 0.1mm	0.5 \pm 0.1mm	1.0 \pm 0.1mm
조성예 2	2.0 \pm 0.1mm	0.5 \pm 0.1mm	1.0 \pm 0.1mm
조성예 3	2.0 \pm 0.1mm	2.0 \pm 0.1mm	1.5 \pm 0.1mm
조성예 4	6.0 \pm 0.1mm	7.5 \pm 0.1mm	6.5 \pm 0.1mm
조성예 5	14.0 \pm 0.1mm	10.0 \pm 0.1mm	7.5 \pm 0.1mm
조성예 6	14.0 \pm 0.1mm	10.5 \pm 0.1mm	7.5 \pm 0.1mm

<100>

<실시예 9> 의료용 항균성 고분자의 제조 III 및 항균시험

<101>

의료용 실리콘 수지와 시프로플록삭신을 하기 <표 13>의 조성으로 각각 2시간 동안 롤(ROLL)배합하고 금형에 투입하여 160℃유지하여 1시간동안 가류 후 상온으로 냉각하여 항균성 실리콘 의족(醫足)을 제작하였다. 항균성능을 알아보기 위하여 ASTM G22

method(억제환측정)와 Shake flask method(균 감소율 측정)로 시험하였으며 측정 결과는 하기 <표 14>와 <표 15>로 나타내었다.

<102> <표 13> 항균성 실리콘 의족(醫足)의 조성

<103>	시프토플록작신	실리콘 수지	합계
조성예 1	0.1중량%	99.9중량%	100중량%
조성예 2	0.3중량%	99.7중량%	100중량%
조성예 3	0.5중량%	99.5중량%	100중량%
조성예 4	1.0중량%	99.0중량%	100중량%

<104> <표 14> 항균성 실리콘 의족의 항균시험(ASTM G22 method)

<105>	<i>S. aureus</i> (ATCC 6538)	<i>P. aeruginosa</i> (ATCC27853)
조성예 1	1.0mm ±1mm	3.5mm ±1mm
조성예 2	7.0mm ±1mm	12.0mm ±1mm
조성예 3	9.0mm ±1mm	14.0mm ±1mm
조성예 4	9.0mm ±1mm	15.0mm ±1mm

<106> <표 15> 항균성 실리콘 의족의 항균시험(Shake flask method)¹⁾

<107>

세균 수 균주 / 샘플		접종직후	24시간 후	감소율(%)
<i>S. aureus</i> (ATCC 6538)	Blank	5.0×10^5	683×10^9	-
	조성예 1	5.0×10^5	0	100
	조성예 2	5.0×10^5	0	100
	조성예 3	5.0×10^5	0	100
	조성예 4	5.0×10^5	0	100
<i>P. aeruginosa</i> (ATCC27853)	Blank	5.0×10^5	1.72×10^{10}	-
	조성예 1	5.0×10^5	6.0×10^2	99.99
	조성예 2	5.0×10^5	0	100
	조성예 3	5.0×10^5	0	100
	조성예 4	5.0×10^5	0	100

<108>

1) Shake flask method 시험조건 : 시험균액을 25℃에서 24시간 진탕

<109>

진탕횟수 : 150회/분

<110>

$$2) \text{ 감소율} = \frac{(\text{Blank의 24시간 후균수} - \text{샘플의 24시간 후균수})100}{\text{Blank의 24시간 후균수}}$$

【발명의 효과】

<111> 본 발명은 인체에 안전하며, 범용 고분자 수지와의 배합성이 우수한 항균 물질을 선별하여 이들 물질을 범용 고분자 수지 및 의료용 고분자 수지에 적용하여 성형 가공 후에도 우수한 항균 효과의 유지 및 용출에 의한 독성 문제가 해결된 의료 분야의 핵심 소재 및 산업용품, 생활용품, 방오 도료 등의 석유화학제품과 천연 고무에 항균성을 부여한 고분자 수지조성물을 제공할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

항균성이 부여된 범용 고분자 수지조성물에 있어서,

시프로플로삭신, 클리나플로삭신, 에노삭신, 그리파플로삭신, 르메플로삭신, 노르플로삭신, 피페미딕엑시드, 스파플로삭신, 테마플로삭신, 토슈플로삭신으로 구성되는 항세균제와, 케토코나졸, 플루코나졸, 이트라코나졸, 에코나졸, 미코나졸, 이코나졸로 구성되는 항곰팡이/방오성제의 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 물질을 유효성분으로 함유함을 특징으로 하는 항균성 고분자 수지조성물.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

범용 고분자 수지가 액상의 고분자 수지로서 알키드 수지, 아크릴 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 페놀수지, 우레아 수지, 멜라민 수지 및 이들의 변성 수지와, 히드록시프로필 아크릴레이트, 1,6-헥산디올리아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨 트리아크릴레이트, 폴리에틸렌디펜타에리쓰리톨의 군에서 선택되는 적어도 1종 이상 선택됨을 특징으로 하는 항균성 고분자 수지조성물.

【청구항 3】

제 1항에 있어서,

범용 고분자 수지가 고체 고분자 수지로서 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 고밀도폴리에틸렌(HDPE), 폴리프로필렌(PP), 폴리비닐클로라이드(PVC), ABS(아크릴로니트릴+부타다이엔+스타일렌), SAN(스타일렌+아크릴로 니트릴), 폴

리카보네이드(PC), 폴리스타일렌(PS), 폴리비닐알콜, 폴리아크릴로니트릴, 폴리부타디엔, 폴리아크릴릭 엑시드, 폴리아크릴이미드, 폴리설펜, 폴리아세탈, 폴리아미드-이미드, 폴리테트라플로로에틸렌, 폴리네오프렌, 폴리다이메틸실록산, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리페닐렌설파이드, 폴리비닐플로라이드, 폴리비닐아세테이트, 폴리에테르이미드, 폴리비닐리딘플로라이드, 폴리에테르설펜, 폴리우레탄 수지, 실리콘 수지, 천연고무의 군에서 적어도 1종 이상 선택됨을 특징으로 하는 항균성 고분자 수지 조성물.

【청구항 4】

제 1항에 있어서,

항균성 고분자 수지 조성물이 마스터 배지 형태로 조성됨을 특징으로 하는 항균성 고분자 수지조성물.

【청구항 5】

제 1항에 있어서,

항세균제는 전체 조성물 대비 0.1 중량%~30 중량% 첨가함을 특징으로 하는 항균성 고분자 수지조성물.

【청구항 6】

제 1항에 있어서,

항곰팡이/방오제는 전체 조성물 대비 0.1 중량%~30 중량% 첨가함을 특징으로 하는 항균성 고분자 수지조성물.

【청구항 7】

제 4항의 항균성 마스터 배지 형태의 수지조성물을 0.1중량%~30 중량% 첨가함을 특징으로 하는 항균성 플라스틱 조성물.

【청구항 8】

제 1항에 있어서,

항균성 고분자 수지 조성물은 의료용 수지임을 특징으로 하는 항균성 고분자 수지 조성물.

【청구항 9】

제 8항에 있어서,

의료용 고분자 수지로는 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리카보네이트 (PC), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리스타일렌(PS), 에폭시 수지, 폴리테트라프로오르에틸렌 (PTFE), 폴리아세탈(POM), 폴리아미드(PA), 폴리우레탄(PU), 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 폴리비닐알콜(PVA), 실리콘수지, 천연고무, 합성고무 등에서 선택되어 지는 항균성 고분자 수지조성물.